

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-217632

(43)Date of publication of application : 05.08.2004

(51)Int.Cl.

C07F 17/02
B01J 31/22
C07C 51/10
C07C 53/02
// C07B 61/00
C07F 15/00

(21)Application number : 2003-423034

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 19.12.2003

(72)Inventor : HIMEDA YUICHIRO
ONOZAWA NOBUKO
SUGIHARA HIDEKI
ARAKAWA HIRONORI
KASUGA KAZUYUKI

(30)Priority

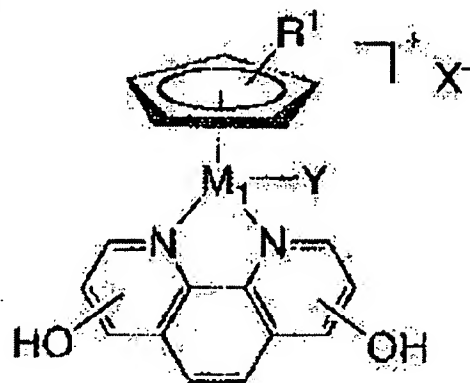
Priority number : 2002374877 Priority date : 25.12.2002 Priority country : JP

(54) NEW COMPOUND, CATALYST USING THE SAME, METHOD OF PRODUCING FORMIC ACID FROM CARBON DIOXIDE AND HYDROGEN USING THE SAME AND METHOD FOR CARBON DIOXIDE FIXATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new compound that is useful as a catalyst for the reaction between carbon dioxide and hydrogen, a catalyst using the same, a method of producing formic acid by the reaction between carbon dioxide and hydrogen and a method for carbon dioxide fixation.

SOLUTION: The polypyridine bearing hydroxy group(s) is represented by general formula (1) (wherein R¹ is H or an alkyl, M₁ is Ir, Rh or Ru, Y is a halogen or H, X is a counter anion forming a metal complex), a catalyst using the polypyridine compound, a method of producing formic acid by reaction between carbon dioxide and hydrogen by using the polypyridine as a catalyst and a method for carbon dioxide fixation are provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-217632

(P2004-217632A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004. 8. 5)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 17/02	C07F 17/02	4G069
B01J 31/22	B01J 31/22	4H006
C07C 51/10	C07C 51/10	4H039
C07C 53/02	C07C 53/02	4H050
// C07B 61/00	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

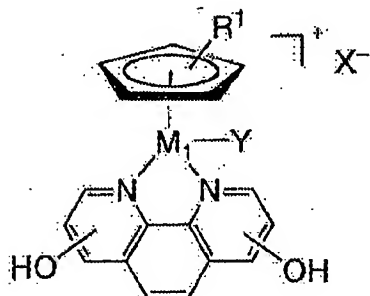
(21) 出願番号	特願2003-423034 (P2003-423034)	(71) 出願人	301021533
(22) 出願日	平成15年12月19日 (2003. 12. 19)		独立行政法人産業技術総合研究所
(31) 優先権主張番号	特願2002-374877 (P2002-374877)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(32) 優先日	平成14年12月25日 (2002. 12. 25)	(72) 発明者	姫田 雄一郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	小野澤 伸子
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	杉原 秀樹
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	荒川 裕則
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規化合物、それを用いた触媒、それを用いた二酸化炭素と水素から蟻酸を製造する方法及び二酸化炭素の固定化方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 二酸化炭素と水素を反応させる触媒として有用な新規化合物及びそれを用いた触媒、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (1)



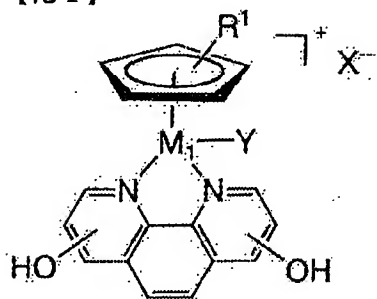
(式中、R₁ は水素及び又はアルキル基であり、M₁ はIr、Rh若しくはRuであり、Yはハロゲン又は水素であり、Xは金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。)で示される水酸基を有するポリピリジン化合物及びそれを用いた触媒、二酸化炭素と水素

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

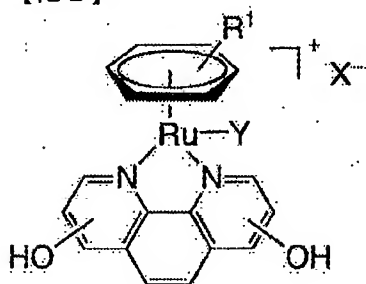
【化 1】



10

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式 (2)

【化 2】



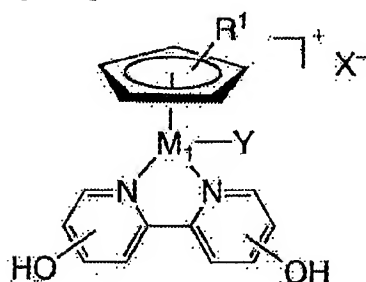
20

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン 30 化合物。

【請求項 2】

一般式 (3)

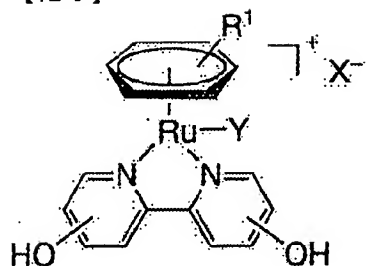
【化 3】



40

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式 (4)

【化4】

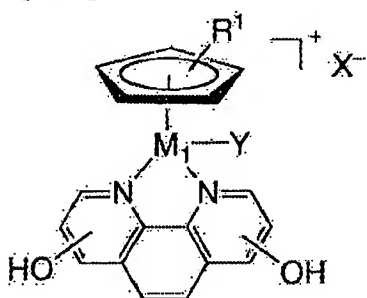


(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属 10
錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン
化合物。

【請求項3】

二酸化炭素と水素を反応させるに際して、水と一般式(1)

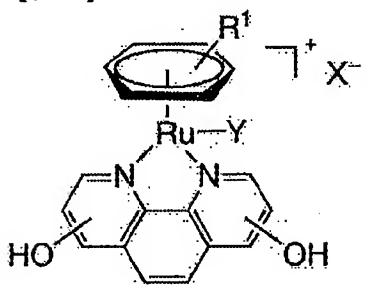
【化5】



20

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、
 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。)
で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式(2)

【化6】



30

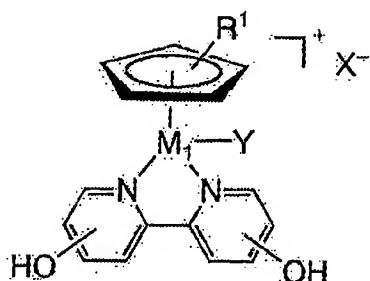
(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属
錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン
化合物である二酸化炭素還元反応触媒。

40

【請求項4】

二酸化炭素と水素を反応させるに際して、水と一般式(3)

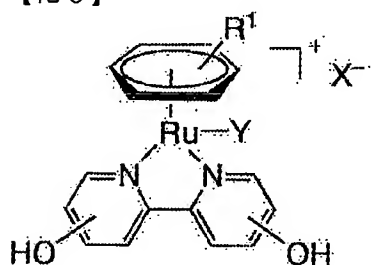
【化 7】



10

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式 (4)

【化 8】



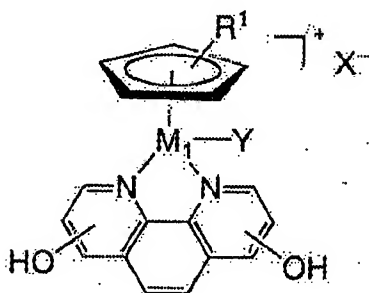
20

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物である二酸化炭素還元反応触媒。

【請求項 5】

一般式 (1)

【化 9】

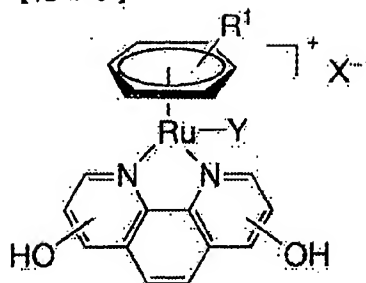


30

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式 (2)

40

【化10】



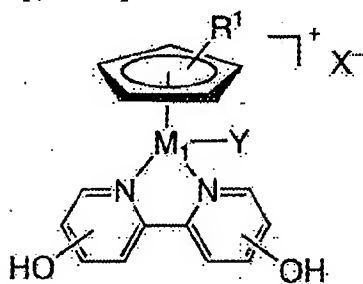
10

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法。

【請求項6】

一般式(3)

【化11】

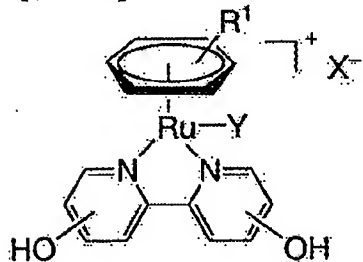


20

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式(4)

30

【化12】



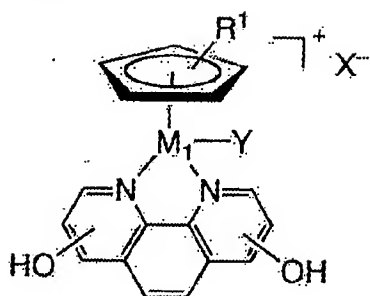
40

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法。

【請求項7】

一般式(1)

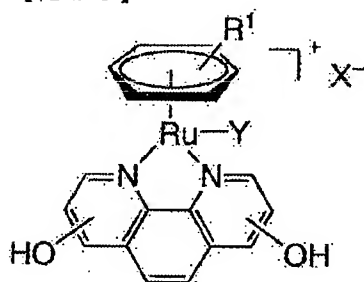
【化 1 3】



10

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式 (2)

【化 1 4】



20

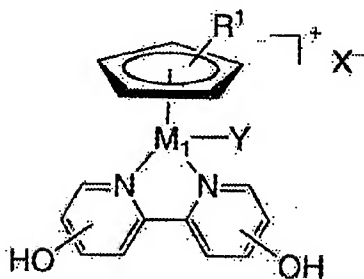
(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させて蟻酸とする二酸化炭素固定化方法。

【請求項 8】

一般式 (3)

30

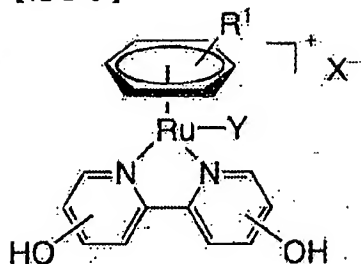
【化 1 5】



40

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式 (4)

【化16】



10

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させて蟻酸とする二酸化炭素固定化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化炭素と水素を反応させる触媒として有用な新規化合物及びそれを用いた触媒、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法に関する。 20

【背景技術】

【0002】

従来から、二酸化炭素と水素を反応させることは自体は知られていた。例えば、従来反応としては、Chem. Lett. p.863 (1976) Chem. Commun. p. 1465 (1993)、特開昭51-138614号、特開昭56-166146号などが挙げられるが、これらの反応にはいずれも有機溶媒を用いたり、アミン等の添加物が必要である。(特許文献1、特許文献2及び非特許文献1参照)

また、超臨界中で反応させることは、特開平7-173098号、特開2001-288137号、有機化合物化学協会誌、第52巻第12号 pp.1032-1043(1994)、Nature Vol 368, p. 231 (1994)、Chem. Lett. p.1016 (2001)、J. Am. Chem. Soc. p. 7963 (2002)、J. Am. Chem. Soc. p. 344 (1996)、Inorg. Chem. p. 1606 (2002)などに記載されている。(特許文献3～4及び非特許文献2～7参照) 30

さらに、水溶液中で反応させることは、特開昭56-140948、Chem. Commun. p. 971 (1999)、Appl. Organometal. Chem. p.857 (2000)、Inorg. Chem. p. 5083 (2000)に記載されている。(特許文献5及び非特許文献8～10参照)

さらにまた、常温常圧下水溶液中で固体触媒を用いた反応は、J. Am. Chem. Soc. p.6319 (1983) その他固体触媒を用いた二酸化炭素の接触水素化反応は数多く知られている。(非特許文献11参照)

【特許文献1】特開昭51-138614号公報 40

【特許文献2】特開昭56-166146号公報

【特許文献3】特開平7-173098号公報

【特許文献4】特開2001-288137号公報

【特許文献5】特開昭56-140948公報

【非特許文献1】Chem. Lett. p.863 (1976) Chem. Commun. p. 1465 (1993)

【非特許文献2】有機化合物化学協会誌、第52巻第12号 pp.1032-1043(1994)

【非特許文献3】Nature Vol 368, p. 231 (1994)

【非特許文献4】Chem. Lett. p.1016 (2001)

【非特許文献5】J. Am. Chem. Soc. p. 7963 (2002)

【非特許文献6】J. Am. Chem. Soc. p. 344 (1996) 50

【非特許文献 7】 Inorg. Chem. p. 1606 (2002)

【非特許文献 8】 Chem. Commun. p. 971 (1999)

【非特許文献 9】 Appl. Organometal. Chem. p. 857 (2000)

【非特許文献 10】 Inorg. Chem. p. 5083 (2000)

【非特許文献 11】 J. Am. Chem. Soc. p. 6319 (1983)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

二酸化炭素の大気中における濃度は年々増大しており、その固定法の開発は急務の課題である。当面は海中ないしは地中へ廃棄されると思うが、将来的にはできるだけ多くの部分
10 を炭素資源として再利用でき、かつ貯蔵が容易な液体又は固体の有機化合物への化学変換が望まれている。また、その工程で新たな二酸化炭素の発生が抑えられるようなエネルギー消費量少ない変換法の開発が不可欠である。

近年、水素化反応による二酸化炭素の化学的固定化に有効な高活性な遷移金属錯体触媒の開発が望まれている。

これまで、遷移金属錯体を用いる二酸化炭素の水素化反応によって、主にギ酸もしくはその誘導体を生成することが知られている。代表的な例を挙げると、(1) Chem. Lett. p. 863

(1976)などのように、有機溶媒もしくは水との混合溶媒中、トリエチルアミン等の有機アミンの存在下、ギ酸を製造する方法。(2) 特開平7-173098号では、超臨界状態にある二
20 酸化炭素と水素をアミン等の塩基性物質存在下反応させる方法。(3) 特開昭56-140948、Chem. Commun. p. 971 (1999)に記載された炭酸塩の水溶液中二酸化炭素と水素からギ酸を製造する方法。(4) J. Am. Chem. Soc. p. 6319 (1983)に記載された担持パラジウムを用いた炭酸塩の水溶液中常温常圧で水素を通じさせることによってギ酸を製造する方法等が知られている。(1)-(3)については、J. Am. Chem. Soc. p. 7963 (2001)にまとめられている。

前記(1)(2)の方法では、アミンやアルコール等の有機物を添加する必要があること、また生成するギ酸の量はアミン等の添加量の最大2倍程度に限られていること、さらに生成物であるギ酸と添加した有機物の分離等の問題がある。(3),(4)の方法は、水媒体中での反応であり、有機物を用いないという特徴を有しており、特に(4)は、常圧反応又は低圧での反応であるが、何れも触媒回転数もしくは触媒回転効率が十分とは言えず、実用には適
30 さない。(2)は他の方法に比べ触媒効率が高いが、超臨界状態を発生させる必要があり、高圧反応システムと煩雑な操作が必要となる。

本発明が解決しようとする課題は、遷移金属錯体触媒存在下、有機物を全く用いない水媒体中、温和な条件で二酸化炭素の水素化によってギ酸へと導く二酸化炭素の固定化法を提供することである。

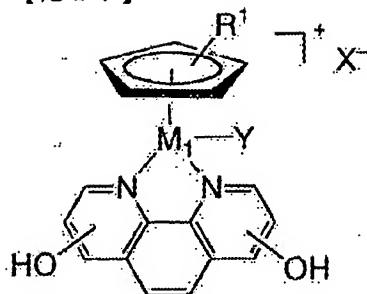
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、イリジウム、ロジウム、ルテニウム等の金属錯体の新規化合物の触媒存在下、有機物を全く用いない水溶液中温和な条件で二酸化炭素の水素化することを特徴とする。本発明は、二酸化炭素と水素の反応を高効率で行わせるために触媒の探索及び反応系の検討
40 を行った結果、特定の有機窒素化合物配位子を有する新規の金属錯体が、水媒体中二酸化炭素の水素化反応において触媒効率の著しい向上が達成され、二酸化炭素の効率的な固定化が実現されるとの知見に基づいて完成させられたものである。

すなわち、一般式(1)

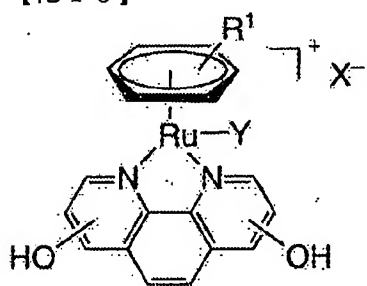
【化17】



10

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 はIr、Rh若しくはRuであり、Yはハロゲン又は水素であり、Xは金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。)で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式(2)

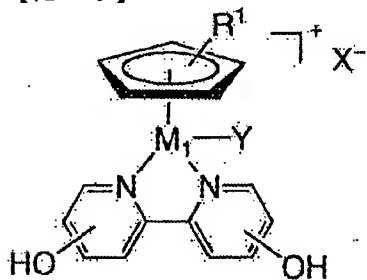
【化18】



20

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、Yはハロゲン又は水素であり、Xは金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。)で示される水酸基を有するポリピリジン化合物。及び 一般式(3)

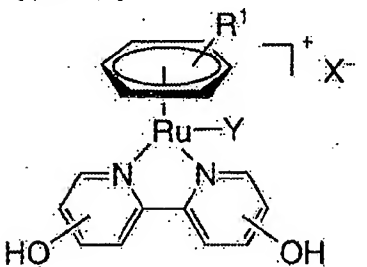
【化19】



30

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 はIr、Rh若しくはRuであり、Yはハロゲン又は水素であり、Xは金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。)で示される水酸基を有するポリピリジン化合物または一般式(4)

【化20】



50

(式中、 R_1 は水素及び又はアルキル基であり、 M_1 は R_u であり、 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で示される水酸基を有するポリピリジン化合物及びこれを用いた二酸化炭素と水素を反応させる触媒、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法を開示するものである。

【発明の効果】

【0005】

以上述べた通り本発明によれば、二酸化炭素と水素を反応させる触媒として有用な新規化合物及びこれを用いた触媒、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法を提供することができ、火力発電所やセメント工場から大量に排出される二酸化炭素を固定化することができる。本発明の特徴は、従来の二酸化炭素の水素化法に比べ、有機物を必要とせず、温和な条件で反応が進行するため、投入するエネルギー（排出される二酸化炭素の量）が少ないという特徴を有する。

また、蟻酸の製造という観点からも、優れた特徴を有する。すなわち、従来の蟻酸の製造法は、6-8気圧一酸化炭素と20-50%のカセイソーダ水溶液を120-150度で加熱後硫酸と処理して製造されていた。しかし、毒性の高い一酸化炭素を用いるため好ましくない。本発明の特徴は、一酸化炭素の代わりに無害な二酸化炭素を原料として用いることができ、さらに従来の製造法と同様な操作、反応条件で蟻酸を製造できることである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明において用いている「錯体」とは、一般式(1)及び一般式(3)で示されるイリジウム、ロジウム、ルテニウム金属錯体触媒又は一般式(2)及び一般式(4)で示されるルテニウム金属錯体触媒を用いる。

本発明で用いる金属錯体のシクロペンタジエニル配位子及びアレーン配位子は、脂肪族(アルキル基)基、脂環族基、芳香族基、エステル基($-CO_2R$)、アミド基($-CONRR'$)、酸素置換基($-OR$)又は硫黄置換基($-SR$)などが、1個又は複数置換していてもよい。

複数置換する場合、同じであっても異なってもかまわない。なかでも、ロジウム、イリジウムにはペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、ルテニウムにはヘキサメチルベンゼン配位子が活性が高い。

本発明で用いる金属錯体には、有機窒素化合物配位子を用いる。具体的にはビピリジン又はフェナントロリン等のポリピリジン配位子上に置換基として水酸基($-OH$)をもつ化合物を用いる。置換場所によって、触媒活性に差が生じるが、いずれの位置に置換されても触媒活性は発現する。また、水酸基がポリピリジン配位子上に1個以上置換される必要があるが、好ましくはそれぞれのピリジン環上に1個ずつ置換されていることが望ましい。本発明で用いる金属錯体の金属原子と結合する配位子は、水素分子存在下ヒドリド錯体($Y=H$)を形成し得るものであればどんなものでも構わない。例えば、ハロゲンイオン、アクア配位子(H_2O)などが挙げられる。ここで、ヒドリド錯体($Y=H$)は、本反応の触媒として機能する。

本発明で用いる金属錯体のカウンターアニオンは特にその種類を限定しない。例えば、ハロゲンアニオンや過塩素酸アニオンなど、反応液に溶解すればどんなものでも構わない。本発明で用いる媒体としては、水を用いる。純水もしくは無機塩の水溶液で反応は進行する。好ましくは、水溶液中アルカリ性を呈する無機塩が望ましい。特に、第I族または第II族の炭酸塩又は炭酸水素塩が好ましく、その例としては、 Li_2CO_3 、 $LiHCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ などが挙げられる。又は二酸化炭素を圧入もしくはバブリングすることによって炭酸塩又は炭酸水素塩を生成する第I族または第II族の水酸化物も好ましく、その例としては、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ などが適当である。また、アルコールやアミン等の有機物を混合させてもなんら反応を妨げることはないため、水-有機物の混合溶媒を用いてもよい。

本発明における上記の金属錯体の使用量については、上限及び下限はなく、反応液への溶解性及び経済性などに依存する。適切な触媒濃度は $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ Mで、好ましくは 1×10^{-5} M

$10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ Mとする。

本発明における反応に用いられる圧力は、特に上限及び下限はないが、一般に常圧以上が用いられる。圧力は高いほうが好ましいが、装置及び運転コスト等の経済的な理由に依存する。

本発明における反応温度は、十分な反応速度で反応が進行する方が有利である。好ましくは40度以上200度以下が好ましい。

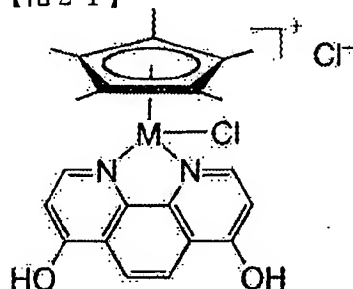
【実施例】

【0007】

(実施例1～6)

次式の化合物について合成を試み、化合物を確認し、表1に示した条件で、蟻酸の製造をした。

【化21】



実施例1-6 : M=Ir

(イリジウム錯体の合成)

ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム クロリドダイマー 400 mg (0.50 mmol) と4,7-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリン 250 mg (1.18 mmol)をジメチルホルムアミド10 ml に溶解する。この溶液を窒素雰囲気下80度で12時間加熱撹拌した。その後、溶液を室温まで冷却後、析出物を濾取した。濾液を半分程度に濃縮し、氷浴で冷却し、析出物を濾取した。析出物にエタノールを加え、不溶物を濾過し、濾液を減圧か20ml程度に濃縮した。これに、エーテルを加えて析出する固体を濾取した。固体はカラムクロマトグラフ (LH20, 溶出液 エタノール)に通した後、エーテルを加えて析出させることにより収量410mgで得られる。(収率 67%) この化合物は以下に示す分析結果から同定した。

IR (Nujol) 2669 (O-H), 2587 (O-H), 1608, 1583, 1542, 1226;

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 13.2 (bs, 2 H), 8.94 (d, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 8.20 (s, 2 H), 7.44 (d, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 1.69 (s, 15 H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ) 161.80, 150.37, 145.89, 120.19, 118.30, 109.09, 85.71, 6.32;

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}_2$: C, 43.28; H, 3.80; N, 4.59. Found: C, 43.20; H, 3.90; N, 4.38;

FABMS m/z 575 [$M^+ - \text{Cl}$].

(実施例7)

【0008】

M=Rh

(ロジウム錯体の合成)

ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム クロリドダイマーに代えてペンタメチルシクロペンタジエニルロジウム クロリドダイマーを用いたほかは実施例1とほぼ同様にしてロジウム錯体を合成した。この化合物は以下に示す分析結果から同定した。

IR (Nujol) 2669 (O-H), 2590 (O-H), 1603, 1583, 1540, 1225;

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 13.0 (bs, 2 H), 8.93 (d, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 8.16 (s, 2 H), 7.41 (d, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 1.69 (s, 15 H);

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 162.45, 150.34, 144.59, 120.39, 117.69, 109.12, 93.63, 6.62;

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$: C, 50.69; H, 4.45; N, 5.37. Found: C, 50.35; H, 4.44; N, 5.45;

FABMS m/z 485 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

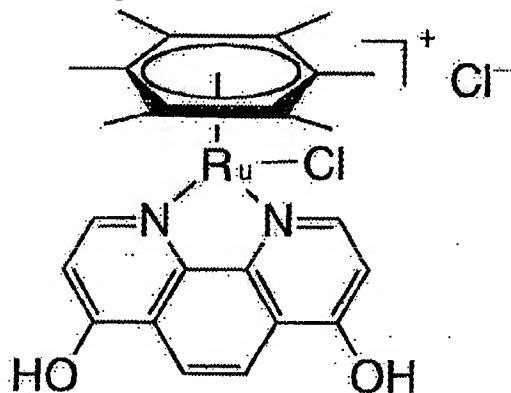
(実施例 8)

(ルテニウム錯体の合成)

【0009】

【化22】

10



20

【0010】

(実施例 8 ~ 10)

(ルテニウム錯体の合成)

ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム クロリドダイマーに代えてヘキサメチルベンゼンルテニウム クロリドダイマーを用いたほかは実施例 1 とほぼ同様にしてルテニウム錯体を合成した。この化合物は以下に示す分析結果から同定した。

IR (Nujol) 2672 (O-H), 2593 (O-H), 1606, 1583, 1512, 1222;

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 13.2 (bs, 2 H), 8.88 (d, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 8.11 (s, 2 H), 7.38 (d, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 2.07 (s, 18 H);

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 161.08, 151.99, 144.57, 119.56, 117.88, 108.67, 92.06, 13.31;

Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$: C, 52.75; H, 4.8; N, 5.13. Found: C, 51.91; H, 4.73; N, 5.07;

FABMS m/z 511 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

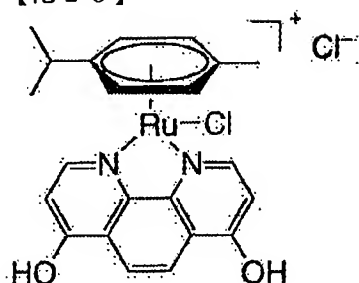
(実施例 11)

(ルテニウム錯体の合成)

【0011】

40

【化 2 3】



10

【0 0 1 2】

(ルテニウム錯体の合成)

ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム クロリドダイマーに代えてp-クメンルテニウム クロリドダイマーを用いたほかは実施例 1 とほぼ同様にしてルテニウム錯体を合成した。この化合物は以下に示す分析結果から同定した。

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 13.2(bs, 2 H), 9.43 (d, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 8.14 (s, 2 H), 7.33 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 6.13 (d, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 5.91(d, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 2.6 (m, 1 H), 2.15 (s, 3 H), 0.92 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H);

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 162.97, 153.34, 145.04, 120.61, 117.27, 108.58, 99.81, 99.16, 82.82, 80.58, 28.37, 19.70, 16.29;

20

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$: C, 50.97; H, 4.28; N, 5.40%. Found: C, 50.68; H, 4.02; N, 5.74%;

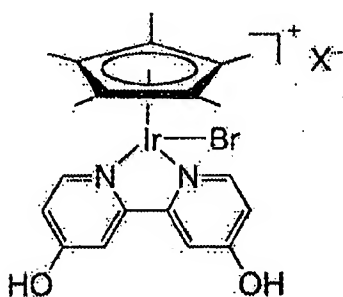
FABMS m/z 483 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

(実施例 1 2)

(イリジウム錯体の合成)

【0 0 1 3】

【化 2 4】



30

【0 0 1 4】

(イリジウム錯体の合成)

40

4,7-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリンに代えて4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン臭化水素塩を用いたほかは実施例 1 とほぼ同様にしてイリジウム錯体を合成した。この化合物は以下に示す分析結果から同定した。

^1H NMR (KOD/ D_2O , δ): 8.26 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 7.14 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H), 6.63 (dd, $J = 6.5, 2.4$ Hz, 2 H), 1.58 (s, 15 H).

FABMS m/z 595 $[\text{M}^+ - \text{X}]$.

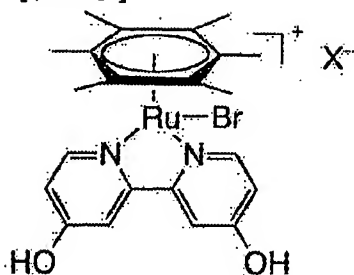
(実施例 1 3)

(ルテニウム錯体の合成)

【0 0 1 5】

50

【化 2 5】



10

【0 0 1 6】

(ルテニウム錯体の合成)

4,7-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリンに代えて4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン臭化水素塩を用いたほかは実施例1とほぼ同様にしてルテニウム錯体を合成した。この化合物は以下に示す分析結果から同定した。

$^1\text{H NMR}$ (KOD/ D_2O , δ): 8.18 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 7.05 (d, $J = 2.5$ Hz, 2 H), 6.63 (dd, $J = 6.6, 2.5$ Hz, 2 H), 1.98 (s, 18 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (KOD/ D_2O , δ): 178.55, 159.11, 154.99, 120.93, 115.60, 95.17, 17.25;

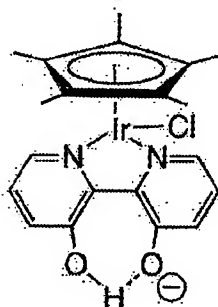
FABMS m/z 533 [$\text{M}^+ - \text{X}$].

【0 0 1 7】

(実施例 1 4)

(イリジウム錯体の合成)

【化 2 6】



30

【0 0 1 8】

(イリジウム錯体の合成)

4,7-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリンに代えて3,3'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジンを用いたほかは実施例1とほぼ同様にしてイリジウム錯体を合成した。本化合物の場合、2つのヒドロキシ間で分子内水素結合しているため、上記の構造と取っていると考えられる。この化合物は以下に示す分析結果から同定した。

IR (Nujol) 2726, 2673, 1582, 1533, 1258;

40

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 18.1 (bs, 1 H, H-O-H), 8.06 (dd, $J = 5.2, 1.3$ Hz, 2 H), 7.26 (dd, $J = 8.4, 5.2$ Hz, 2 H), 7.06 (dd, $J = 8.4, 1.3$ Hz, 2 H), 1.56 (s, 15 H);

$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 159.06, 143.74, 137.80, 127.14, 124.99, 86.16, 6.04;

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: C, 43.67; H, 4.03; N, 5.09. Found: C, 43.60; H, 3.86; N, 4.86;

FABMS m/z 551 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 515 [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$.

【0 0 1 9】

内容積100 ml オートクレーブに所定の金属錯体触媒と十分に脱気した無機塩の水溶液(50 ml)を仕込み、二酸化炭素と水素ガスの1対1の混合ガスを所定の圧力で圧入又はバブリ 50

ングし、所定の温度、時間で反応を行った。生成したギ酸の分析は液体クロマトグラフィーにより行なった。すなわち、反応生成物の一部を採取し、これを2mMリン酸水溶液を展開液とするカラム (TSKgel SCX(H⁺):TOSOH) に通し、流出する液について波長210 nmにおける吸光度を測定し、得られた測定値と検量線から算出した。

【0020】

実施例1～14について反応条件等についてまとめて表1に示す。

【表1】

二酸化炭素の水素化によるギ酸の生成反応

実施例	触媒	反応液	温度 (度)	圧力 (MPa)	反応時間 (時間)	触媒回転 数	触媒回転 率 (h ⁻¹) ^a	最終ギ酸 濃度 (M)
1	[Cp*Ir(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH	80	4	116	7300	2430	0.73
2	[Cp*Ir(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH	40	4	112	4300	115	0.43
3	[Cp*Ir(H ₂ L ¹)Cl]Cl ^b	KOH	120	6	10	21000	36400	0.42
4	[Cp*Ir(H ₂ L ¹)Cl]Cl ^b	KOH	80	1	91	8700	1830	0.17
5	[Cp*Ir(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KHCO ₃	40	1	64	3300	52	0.33
6	[Cp*Ir(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH	80	0.1	67	800	27	0.08
7	[Cp*Rh(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH	80	4	32	2400	270	0.24
8	[(Cp*Me ₅)Ru(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH ^c	80	4	165	12500	370	1.25
9	[(Cp*Me ₅)Ru(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH ^c	120	6	24	15400	3600	1.54
10	[(Cp*Me ₅)Ru(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH ^c	100	2	92	10800	600	1.08
11	[(p-cymene)Ru(H ₂ L ¹)Cl]Cl	KOH ^c	100	6	56	5700	790	0.57
12	[Cp*Ir(H ₂ L ²)Br]Br	KOH	80	4	48	6700	4000	0.67
13	[(Cp*Me ₅)Ru(H ₂ L ²)Br]Br	KOH ^c	120	4	24	11200	1800	1.12
14	[Cp*Ir(HL ³)Cl]	KOH	80	4	20	150	(6) ^d	0.015

H₂L¹=4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline;

H₂L²=4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine;

H₂L³=3,3'-dihydroxy-2,2'-bipyridine; X=Cl or Br; Cp*=pentamethylcyclopentadienyl.

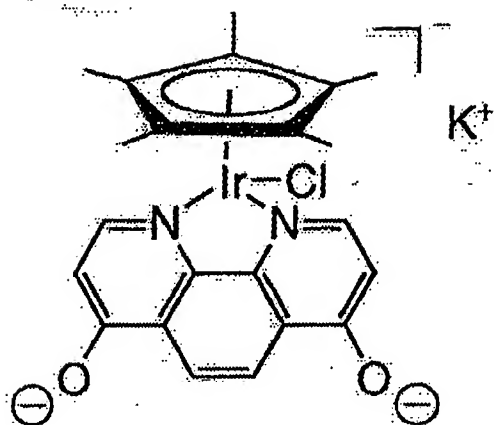
反応条件：触媒濃度 0.1 mM、加圧ガスは CO₂:H₂ ≈ 1 : 1 の混合ガスで行った。

^a反応初期の1時間あたりの触媒回転数、^b触媒濃度 0.02 mM、^c2 N KOH 中での反応、^d平均触媒回転率(h⁻¹)

【0021】

(下記の化学構造式を有するオキシアニオン錯体の存在の確認)

【化 27】



10

一般式 (1) で表わされるイリジウム錯体 (62 mg, 0.1 mmol) の無水エタノール溶液 (10 ml) に 0.5 M KOH のエタノール溶液 (400 μ l, 0.2 mmol) を加えて、10 分間攪拌した。この溶液に無水エーテル (100 ml) を加えると、単黄色固体が析出する。これを濾取し、エーテルで洗った。さらに、メタノール/エーテルで再結晶し、吸湿性単黄色固体 (23 mg, 37%) を得た。この化合物は以下に示す分析結果から同定した。また、一般式 (1) で表わされるイリジウム錯体を KOD/D₂O で測定したものと同一であることを確認した。

20

IR (KBr) 1602, 1559, 1497;

¹H NMR (DMSO-d₆, δ): 7.86 (d, J = 6.9 Hz, 2 H), 7.62 (s, 2 H), 6.22 (d, J = 6.9 Hz, 2 H), 1.69 (s, 15 H);

¹³C NMR (DMSO-d₆, δ): 175.40, 149.34, 149.22, 129.44, 118.46, 115.31, 95.05, 8.69;

¹H NMR (D₂O, δ): 8.56 (d, J = 6.5 Hz, 2 H), 7.94 (s, 2 H), 6.78 (d, J = 6.5 Hz, 2 H), 1.63 (s, 15 H);

Anal. Calcd for C₂₂H₂₁ClIrKN₂O₂ · H₂O: C, 41.93; H, 3.68; N, 4.45. Found: C, 42.02; H, 3.89; N, 4.20;

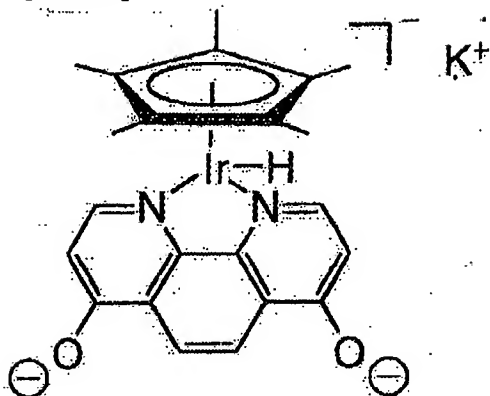
FABMS(glycerol) m/z 613 [M + H]⁺, 575 [M - K + 2H]⁺, 539 [M - K - Cl + H]⁺.

30

【0022】

(下記の化学構造式を有するイリジウムヒドリド錯体の存在の確認)

【化28】



10

一般式(1)で表わされるイリジウム錯体 2 mg とリン酸3ナトリウム塩 6 mg を重水素 5 ml に溶解し、0.4 MPa の水素ガス下3日放置した後、 ^1H NMR でヒドリド錯体の生成を ^1H NMRで確認した。

^1H NMR (D_2O , δ) 8.40 (d, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 7.92 (s, 2H), 6.75 (d, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 1.69 (s, 15 H), -11.10 (s, 1H)。

【0023】

20

既知化合物である $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ は、本発明者によって水溶液中容易にギ酸分解反応が進行することを既に報告している(J. Mol. Catal., A Vol. 195, p. 95 (2003))。さらに、本発明者らはこれらの錯体がギ酸分解反応の逆反応である二酸化炭素の水素化によるギ酸の製造に応用しうのではないかと考えた。鋭意研究を重ねた結果、ビピリジン又はフェナントロリン等のポリピリジン配位子上に水酸基を有する錯体が極めて高い触媒活性を有することを見いだした。

ジヒドロキシポリピリジン配位子をもつ金属錯体を触媒とする二酸化炭素の水素化の結果を表1に示す。

ここに示した錯体を用いた二酸化炭素の水素化反応は、従来の方法に比べてはるかに高い触媒能(触媒回転数、回転効率、最終ギ酸濃度)を示していることがわかる。

30

興味深いことに、均一系金属触媒を用いた従来法では達成できなかった極めて温和な条件(混合ガス圧が1 MPa又は常圧)でも十分な反応速度で二酸化炭素の水素化が進行する(実施例4-6)。同様に一般式(1)で表わされるロジウム錯体でも十分に高い触媒能を示した(実施例7)。一方、一般式(2)で表わされるルテニウム錯体を用いた場合、高濃度ギ酸水溶液を与えた(実施例8-10)。この場合、図2、3で示すように、反応温度を変化させても触媒が劣化することなく、ガスに依存した平衡濃度に達することができた。

また、本触媒は反応終了後濾取することで容易に回収することが可能である。回収した錯体は再度触媒として利用することができる。

本反応は、以下のような反応機構を持っていると推察される。すなわち、一般式(1)および(2)で表わされる金属錯体はアルカリ性水溶液中脱プロトン化が起これ、一般式(1)からは(化27)に示すようなジアニオンを生じる。ついで水素ガス存在下、(化28)に示すようなヒドリド錯体を生じ、これが触媒として作用していると考えている。さらに、二酸化炭素もしくは炭酸水素イオンが金属-水素結合に挿入反応を経由してギ酸が生成するものと考えている。ここで示したようなヒドリド錯体は、還元能が高く他の基質にも応用できる可能性が高いと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明は、二酸化炭素と水素を反応させる触媒として有用な新規化合物及びそれを用いた触媒、二酸化炭素と水素を反応させるギ酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法を提

50

供することができ、火力発電所やセメント工場から大量に排出される二酸化炭素を固定化することができるので、地球温暖化防止技術としても有用であるばかりか、生産された蟻酸は、化学原料として利用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0025】

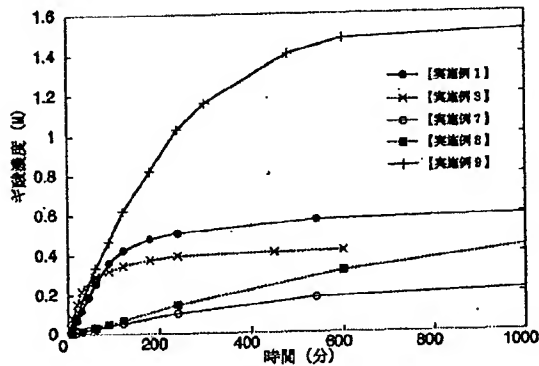
【図1】実施例1, 3, 7, 8, 9について、時間経過によるギ酸の発生量を調べた結果を示す。

【図2】実施例8について、ガス圧4MPaで反応温度を変化させた場合の時間経過によるギ酸の発生量を調べた結果を示す。

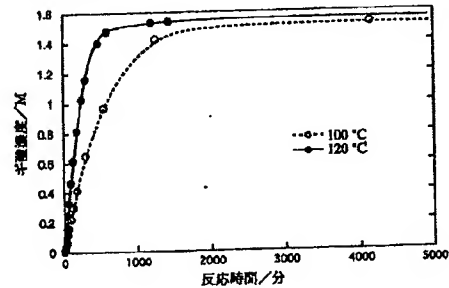
10

【図3】実施例9について、ガス圧6MPaで反応温度を変化させた場合の時間経過によるギ酸の発生量を調べた結果を示す。

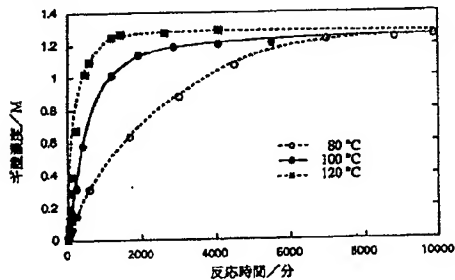
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

A

C 0 7 F 15/00

B

C 0 7 F 15/00

E

(72)発明者 春日 和行

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

F ターム(参考) 4G069 AA06 BA27A BA27B BC70A BC70B BC71A BC71B BC74A BC74B BE20A

BE20B BE37A BE37B BE38A BE38B BE45A BE45B BE46A BE46B CB02

CB74

4H006 AA01 AA02 AC47 BA22 BA23 BA24 BA37 BA44 BA46 BA61

BB31 BB45 BE20 BE41 BS10

4H039 CA65 CB40 CB90 CE40

4H050 AA01 AA03 AB40 WB11 WB14 WB17 WB21

【要約の続き】

を反応させる蟻酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法。

【選択図】なし

THIS PAGE BLANK (0876)